Über die zu Stickoxydul führende katalytische Ammoniak-Oxydation an oxydischen Kontakten

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades

genehmigt von der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

ADALBERT NEUHAUS

aus Görlitz

Tag der mündlichen Prüfung: 13. Dezember 1939

Tag der Promotion: 16. September 1940

N 38

Berichterstatter: Dozent Dr. Krauss
Prof. Dr. Bodenstein

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Einleitung

Durch eine Reihe von Untersuchungen von M. Bodenstein und Mitarbeitern [1] ist der Mechanismus der Ammoniakoxydation an Platin bei kleinen Drucken mit Hydroxylamin als erstem Zwischenprodukt im wesentlichen wie folgt formuliert worden:

$$NH_3 + O = NH_3O \quad (1)$$
$$NH_3O + O = HNO + H_2O \quad (2)$$
$$NH_3O + O_2 = HNO_2 + H_2O \quad (3)$$
$$HNO + HNO = N_2O + H_2O \quad (4)$$
$$NH_3O + HNO = N_2 + 2\,H_2O \quad (5)$$
$$HNO_2 + NH_3 = N_2 + 2\,H_2O \quad (6)$$
$$NH_3O \longrightarrow \text{Zerfall}$$

Von W. Krauss u. H. Schuleit [2] ist jetzt gezeigt worden, daß am Platin bei kleinen Drucken und hohen Temperaturen alle Reaktionen am Kontakt verlaufen. Somit liegt kein Grund vor, anzunehmen, daß bei höheren Drucken irgendwelche von diesen Reaktionen mit Ausnahme des HNO_2-Zerfalls zu Stickoxyden in der Gasphase verlaufen, da die Stoßzahlen während der Verweilzeit der Produkte am Kontakt gesteigert sind. Am Platin bei kleinen Drucken und hohen Temperaturen fallen wegen der geringen O-Atom-Konzentration die Reaktionen 2, 5 und 6 aus. Dieses Schema sieht in dem HNO nicht mehr ein Zwischenprodukt zu NO, wie es früher von Bodenstein [3] und heute noch von Andrussow [4] und A. v. Nagel [5] vertreten wird, sondern lediglich einen Weg zu N_2O bzw. N_2 und im NH_3O die Stufe zu NO. Hierdurch ist bis zu einem gewissen Grade Übereinstimmung mit K. A. Hofmann [6] und C. Kröger [7] hergestellt, die an oxydischen Kontakten NH als Zwischenprodukt annehmen, wenn wir dieses NH durch NH_2OH ersetzen. Ein Versuch, an Oxydkontakten bei kleinen Drucken NH_3O nachzuweisen, scheiterte, da diese Oxyde sich bei den kleinen Drucken zersetzten. Wir haben daher bei gewöhnlichen Drucken gearbeitet und versucht, die Bildungsbedingungen für N_2O und NO, also die Reaktion 2, 3 und 4, zu ermitteln,

---

1) M. Bodenstein, Helv.chim.Acta 18 (1935) 758.
Z. Elektroch. 47 (1935) 466.
M. Bodenstein u. G. Büttner, Trab. IX. Congr.ind.Qim. pura appl. 3 (1934) 475.
W. Krauss, Z. phys. Ch. (B) 39 (1938) 83.

2) W. Krauss u. H. Schuleit, Z.phys.Ch. (B) im Druck.

3) M. Bodenstein, Z.ang.Ch. 40 (1927) 177.

4) L. Andrussow, Z.ang.Ch. 39 (1926) 166, 40 (1927) 166, 41 (1928) 205.

5) A. v. Nagel, Z. Elektroch. 36 (1930) 754.

6) K. A. Hofmann, L. Leschewski, W. Lemme, H. Galotti, K. Mayen, W. Gundelach, Ber. 60 (1927) 1190.

7) C. Kröger, Z.anorg.Ch. 205 (1932) 396, 206 (1932) 289

wobei der Hauptwert auf die Bildung von N_2O gelegt wurde, da die zu diesem führende Oxydation des Ammoniaks an oxydischen Kontakten kaum untersucht ist. Es ist nur die Oxydation an MnO_2 bzw. MnO_2-haltigen Kontakten aus einer Arbeit von A. v. N a g e l [1] bekannt. Er gibt allerdings an [2], daß nach seinen Untersuchungen "an den verschiedensten Katalysatoren, darunter auch Platin, die Reaktion so geleitet werden kann, daß als Hauptprodukt N_2O auftritt". Eine Angabe, welche Oxyde er untersuchte, sowie welche Ergebnisse er erzielte, wurde nicht gemacht. Er hat nur Versuche an MnO_2 veröffentlicht. Da uns also bis auf den einen Satz in der Veröffentlichung von A. v. Nagel nähere Kenntnisse über die zu N_2O führende Oxydation fehlen, sollte mit den vorliegenden Versuchen zunächst eine Reihe von Oxyden auf ihre Fähigkeit, N_2O zu bilden, untersucht werden.

An allgemeinen Versuchen über einen Zusammenhang zwischen Zustand und Eigenschaft des Oxydkatalysators und den verschiedenen Möglichkeiten der Ammoniakoxydation sind die Arbeiten von C. K r ü g e r [3] und R. S c h e n c k [4] zu nennen. Beide gehen von der gleichen Tatsache aus, daß die Aktivität des Oxydes (die Lockerung des Sauerstoffs) zusammenhängen muß mit dem Dissoziationsdruck des betreffenden Oxydes. C. Kröger stützt sich, soweit es die Ammoniakoxydation betrifft, im wesentlichen auf die Untersuchungen von B. N e u m a n n und H. R o s e [5]. Diese Untersuchungen behandeln im allgemeinen nur den Fall der NO- bzw. N_2-Bildung und gehen nicht auf das Gebiet der N_2O-Bildung ein.

Da aber für die Ermittlung der Bildungsbedingungen der salpetrigen Säure am Kontakt - entweder über HNO oder NH_3O - gerade die N_2O-Bildung wesentlich ist, schien es wünschenswert, diese in Zusammenhang mit den Katalysatoreigenschaften zu bringen. Es sei vorweggenommen, daß sich die von M. Bodenstein u. Mitarb. gemachte Annahme, daß HNO_2 (also NO) auf dem Wege über $NH_3O + O_2$, N_2O dagegen über HNO entsteht, hat stützen lassen. Dies stimmt überein mit der Reaktionsfolge von K. A. Hofmann u. Mitarb., zumindest insofern, als diese es ablehnten, HNO als Zwischenprodukt bei der HNO_2-(NO)-Bildung anzunehmen. Für die Bildung von HNO_2 macht er den molekularen Sauerstoff verantwortlich. Das Schema nach I. M. L i b i n s s o n [6], das über N_2H_2 und molekularen Sauerstoff zu N_2O führt, dürfte nicht den Tatsachen entsprechen [7].

---

1) A. v. Nagel, l.c.

2) A. v. Nagel, Z. phys. Ch. (B) 41 (1938) 71.

3) C. Kröger, l.c.

4) R. Schenck, Z.ang.Ch. 49 (1936) 649.

5) B. Neumann u. H. Rose, Z.ang.Ch. 33 I (1920) 41.

6) I. M. Libinsson, Journ.Chem.Ind. (Russ: Shurnal chimitscheskoi Promyschlennosti) 8 (1931) 342.

7) Vgl. W. Krauss, l.c.

Experimentelles

Die Methode der bei Atmosphärendruck durchgeführten Versuche war die folgende: die Gase, NH_3, Luft und so weit nötig auch O_2, gelangten durch die Strömungsmesser (1 u. 2, Fig. 1) in ein Mischgefäß (3) und über den Kontakt, der sich in dem elektrisch heizbaren Gefäß (4) befand. Der Strömungsmesser für O_2 ist in der Abbildung fortgelassen. Aus der Strömungsgeschwindigkeit und der Versuchsdauer konnte die überführte Menge der Gase bestimmt werden. Sie betrug im allgemeinen für NH_3 etwa $750 \cdot 10^{-6}$ Mole pro Minute und für Luft etwa $3750 \cdot 10^{-6}$ Mole pro Minute.

Der Kontakt bestand aus 2 - 3 mm großen Körnern, meist Preßlingen, des pulverförmigen Materials, und zwar in einer Höhe von ca. 20 mm aufgeschüttet. Das Reaktionsgefäß (4) hatte eine Höhe von 70 mm und einen Durchmesser von 27 mm. Die Temperatur wurde mit einem Cu-Constantan-Thermoelement gemessen.

Die Reaktionsprodukte NO, NO_2, N_2O einschließlich unverbrauchtes NH_3 wurden, soweit sie durch flüssige Luft kondensierbar waren, in der Falle (5) aufgefangen. [1] Diese war, um durch hinreichende Turbulenz der Gase bessere Kühlung und Kondensation zu erreichen, aus einer Reihe von Kugeln hergestellt. Die nicht ausfrierbaren Anteile - hauptsächlich N_2, O_2 und etwa H_2 - gingen ins Freie. Von der Falle (5) konnten die kondensierten Produkte in die Falle (6) übergefroren werden, nachdem sie durch Abpumpen der restlichen permanenten Gase von diesen befreit waren. Hier wurde das etwa vorhandene NO zu NO_2 durch Zugabe von Sauerstoff oxydiert. Dazu wurden die Reaktionsprodukte aufgetaut, eine Zeit sich selbst überlassen, wieder kondensiert und der restliche Sauerstoff abgepumpt. Da NH_3 mit NO_2 und dem gebildeten Wasser Nitrit und Nitrat bilden kann, wurde hierauf in den Fallen (5) und (6) geprüft. Sie konnten höchstens in Spuren nachgewiesen werden. Dies mag daran liegen, daß dort, wo NO_2 auftrat, schon alles Ammoniak umgesetzt war.

Durch Überdestillieren aus fester Kohlensäure gelangte nun NH_3 und N_2O in die mit flüssiger Luft gekühlte Falle (7), während N_2O_4 und N_2O_3 in der Falle (6) zurückblieben. Sie wurden nach Abnahme der noch gekühlten Falle mit einer bestimmten Menge n/10-Natronlauge aufgenommen und durch Rücktitration des Alkalis bestimmt. Die Gesamtmenge an NH_3 und N_2O war nach Auftauen in Falle (7) aus dem bekannten Volumen (99,1 ccm), der Zimmertemperatur und dem am Manometer (8) abzulesenden Druck zu bestimmen.

Die sehr kleine Falle (9) (Inhalt ca. 3 ccm) diente dazu, um durch Überfrieren einen Teil der Gase abzunehmen und diese dann in die Gasbürette (10) zu drücken. Von hier aus wurde die Gasanalyse durch Absorption in Gaspipetten durchgeführt. Zur Kontrolle konnte das N_2O nach der Absorption des NH_3 auch in das Zersetzungsgefäß (11) gebracht werden. Dieses enthielt einen elektrisch heizbaren Platindraht und das Manometer (12), an dem die Druckzunahme gemessen wurde.

---

1) Der Dampfdruck des NO bei der Temperatur der flüssigen Luft beträgt etwa 0,5 mm Hg. Bei den angewandten Verhältnissen wird daher ein Umsatz von weniger als etwa 1 % des angewandten Ammoniaks nicht erfaßt.

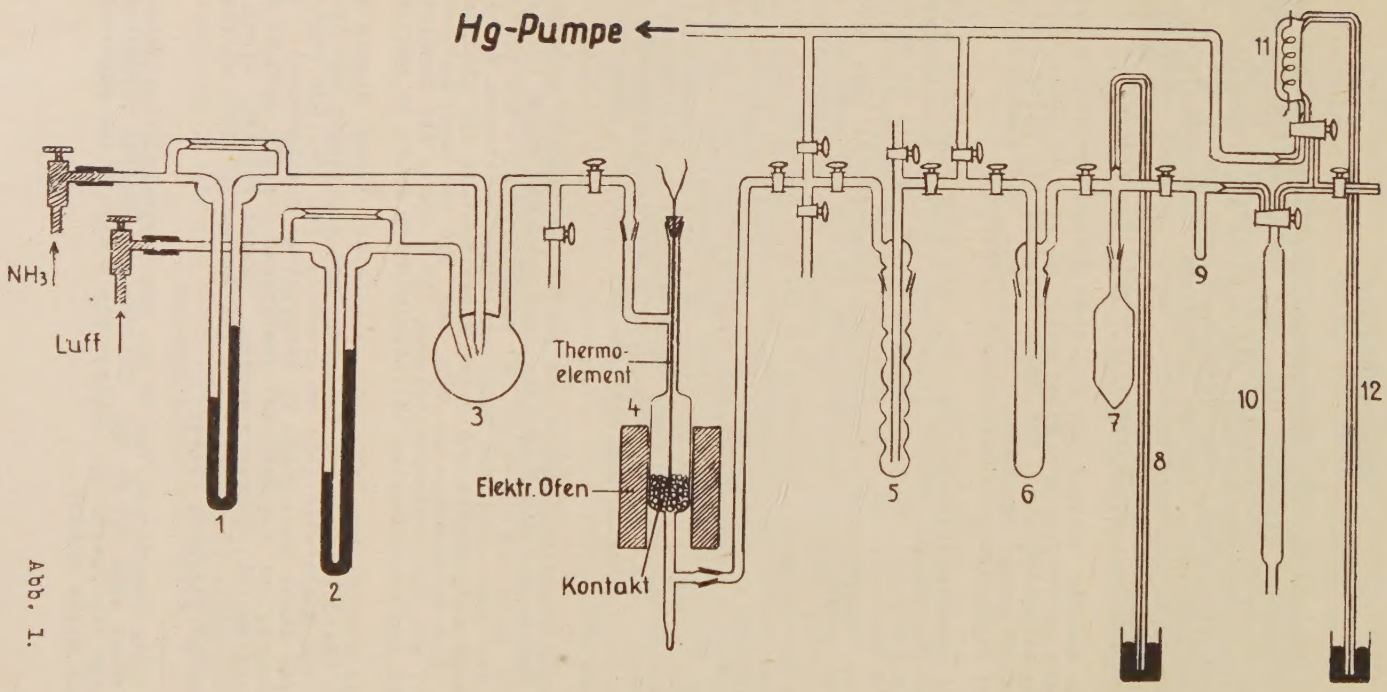

Hg-Pumpe
NH3
Luft
1
2
3
Thermo-
element
4
Elektr. Ofen
Kontakt
5
6
7
8
9
10
11
12

Abb. 1.

Analytisches

Bestimmt wurden nur die ausfrierbaren Anteile der Reaktionsprodukte einschließlich dem etwa noch vorhandenen NH_3. Die nicht ausfrierbaren Gase konnten aus Stickstoff, entstandenem Wasserstoff und unverbrauchtem Sauerstoff bestehen. Sie wurden nicht analysiert, da durch die Verwendung von Luft ein sehr großer Ballast an Stickstoff vorhanden war, neben dem die in der Reaktion entstandenen permanenten Gase nur sehr ungenau hätten bestimmt werden können. Für unsere Versuche waren sie außerdem nicht von Interesse.

Die vorher beschriebene Trennung des NO, NO_2 und N_2O_3 von N_2O durch Oxydation des NO und Abdestillation des N_2O erfolgte mit für unsere Zwecke hinreichender Genauigkeit, wie die folgenden Kontrollversuche zeigen. Zur Analyse gelangte ein Gemisch von NO : N_2O = 1 : 1, das nach der vorgenannten Trennungsmethode behandelt wurde. Es wurde wieder gefunden in % der angewandten Menge (abgerundete Zahlen):

	NO	N_2O
1.	100	100
2.	96	100
3.	99	99
Mittel:	98	99

Die Trennung von NH_3 und N_2O war eine normale Gasanalyse. Zuerst wurde NH_3 durch Absorption in Phosphorsäure bestimmt. Schwefelsäure konnte hier nicht verwandt werden, da sie nach Versuchen von O e s t e r h e l d [1] N_2O absorbiert. Phosphorsäure tut dies nicht, absorbiert aber NH_3 vollkommen. Ein Versuch über die Löslichkeit von N_2O in Phosphorsäure ergab, daß sich von den 27 ccm angewandten Stickoxyduls nach 25 Minuten 0,0 ccm gelöst hatten. Ammoniak wird dagegen momentan absorbiert. N_2O konnte dann durch Absorption in Alkohol oder auch zur Kontrolle durch Zersetzung (10 Min.) an einem heißen Platindraht (ca. 1300°C) in dem Gefäß (11) bestimmt werden. Die Menge ergibt sich aus der Druckzunahme gemäß

$$2\ N_2O = 2\ N_2 + O_2.$$

Die Kontrolle der Bestimmung von N_2O durch Absorption in Alkohol und durch Zersetzung ergab, bezogen auf 100 angewandtes N_2O (abgerundete Zahlen):

durch Absorption bestimmt:	100
durch Zersetzung bestimmt:	96
Differenz:	4

1) G. Oesterheld, Z.anorg.Ch. 86 (1914) 105.

Die Differenz mag zum Teil dadurch bedingt sein, daß die Zersetzung am Ende sehr langsam geht, und der vollkommene Zerfall erst nach langer Zeit eintritt. Dieser Endpunkt wurde nicht abgewartet, da diese Methode nur die Werte der immer durchgeführten Absorption in Alkohol kontrollieren sollte.

Bei allen Versuchen trat bei dem Stickoxydul stets ein nicht absorbierbarer Rest auf, von dem angenommen werden mußte, daß er aus N_2 bestand. Untersuchungen, ob etwa Stickstoff neben N_2O bei der Temperatur der flüssigen Luft in größeren Mengen adsorbiert wird, wurden so angestellt, daß N_2O ausgefroren und langsam Stickstoff von etwa 230 mm Druck hinzugegeben wurde. Nach etwa 15 Minuten wurde der Stickstoff in der Gasphase abgepumpt und das N_2O in der üblichen Weise durch Absorption in Alkohol bestimmt.

Angewandtes N_2O	=	100 %
Gefunden nach Stehen mit Stickstoff in flüss. Luft		
	1.	97 %
	2.	93 %
Mittel		95 %

Der Stickstoffdruck entspricht etwa dem bei den Versuchen vorhandenen. In der in der Falle (7) ermittelten Gesamtmenge an NH_3 und N_2O kann also etwas Stickstoff enthalten sein. Dies stört unsere Berechnung jedoch nicht, da ja aus dem analytisch bestimmten Gehalt des Gases an N_2O und NH_3 die tatsächlich ausgefrorenen Mengen bestimmt werden konnten.

Versuchsergebnisse

Bei den im Folgenden beschriebenen Versuchen sind die gefundenen Reaktionsprodukte einschließlich dem eventuell noch vorhandenen NH_3 für je 100 angewandtes Ammoniak angegeben. Bei der Berechnung für N_2O wurde die Absolutmenge N_2O verdoppelt, da 1/2 N_2O 1 NH_3 entspricht. Die Zusammensetzung des Gasgemisches NH_3 - Luft entsprach $NH_3 : O_2 = 1 : 1$ ($2\,NH_3 + 2\,O_2 = N_2O + 3\,H_2O$). Da vergleichbare Verhältnisse bei allen Katalysatoren vorliegen sollten, wurde dieses Verhältnis nicht variiert. Lediglich bei einigen Versuchen mit Nickeloxyd-Kontakten ist durch Zusatz von O_2 zum NH_3-Luft-Gemisch unter Beibehaltung der Gesamtströmungsgeschwindigkeit das Mischungsverhältnis $NH_3 : O_2$ von 1 : 1 bis 1 : 3 variiert worden. Zur Vertreibung der Luft strömte das Gasgemisch vor Beginn des eigentlichen Versuches einige Zeit über den erhitzten Kontakt.

Im Text ist von einer tabellenmäßigen Darstellung abgesehen, da die Kurven mit hinreichender Genauigkeit die Ergebnisse wiedergeben und anschaulicher sind als das reine Zahlenmaterial. Dieses ist am Ende der Arbeit zusammengestellt. Bei den Abbildungen finden sich Angaben, aus welcher Tabelle die Werte entnommen sind. Die Abszissen der Kurven sind die Temperaturen in $^{\circ}$ C, die Ordinaten die Ausbeuten an den analysierten Stoffen, N_2O, NO bzw. noch vorhandenem NH_3, bezogen auf 100 angewandtes Ammoniak.

Manganoxyd-Kontakte

Zunächst wurde das schon von A. v. N a g e l [1] als geeigneter Kontakt zur Stickoxydul-Bildung erkannte MnO_2 noch einmal untersucht. Da die Beständigkeitsbereiche der Oxydstufen über das hier in Frage kommende Temperaturgebiet gut untersucht sind [2], war es möglich, die N_2O-Bildung in Zusammenhang mit der Beständigkeit der verschiedenen Oxyde zu bringen. Auch konnte der Einfluß der Zersetzungstemperatur des Katalysators auf die N_2O-Bildung leicht untersucht werden.

Als Katalysatormaterial wurden verwandt:

1. Pyrolusit gekörnt (ca. 80 % Kahlbaum),

2. Pyrolusit gepulvert und zu Pillen gepreßt,

3. MnO_2 gefällt (nicht alkalifrei, Kahlbaum) und gepreßt,

4. diese Oxyde mit einem Zusatz von Kaliumhydroxyd,

5. das Abbauprodukt des MnO_2, das Mn_2O_3.

Die Versuche zeigen, daß die Herstellungsart des Katalysators keinem allzu großen Einfluß auf die katalytische Wirksamkeit hat. Abb. 2 gibt die Ausbeute an N_2O, NO sowie den Ammoniakumsatz (Ordinate) als Funktion der Temperaturzunahme (Abszisse) an. Es wurde hier gekörnter sowie gepulverter und dann gepreßter Pyrolusit verwandt. Die Maxima liegen praktisch gleich, nur ist bei gepulvertem Pyrolusit der Beginn der N_2O-Bildung etwas nach höheren Temperaturen verschoben. Der Abfall der N_2O-Kurve liegt bei beiden gleich, ebenso der Beginn der NO-Kurve.

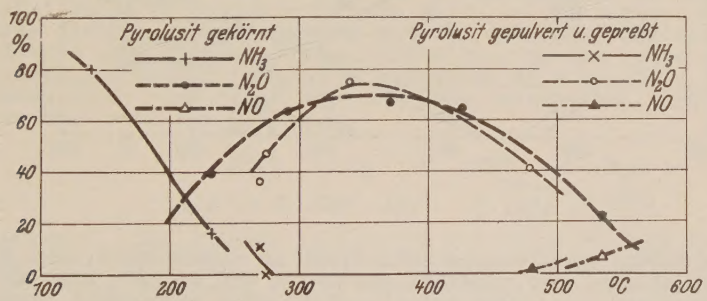


Abb. 2. (Vgl. Tab. 1 u. 2.)

---

1) A. v. Nagel, Z. Elektroch. 36 (1930) 754.

2) A. Simon, F. Feher, Z. Elektroch. 28 (1932) 137.
M. le Blanc, G. Wehner, Z. phys. Ch. (A) 168 (1934) 59.
C. Drucker, R. Hüttner, Z. phys. Ch. 131 (1927) 237.

Weiterhin wurde gefälltes MnO_2, das zu Pillen gepreßt war, untersucht. Das N_2O-Maximum in Abb. 3 war hier zu tieferen Temperaturen verschoben, seine Höhe jedoch dieselbe wie bei Pyrolusit. Der Beginn der NO-Bildung lag bei tieferen Temperaturen als beim Pyrolusit. Die Herstellung durch Pressen konnte diese Änderung nicht hervorrufen, da beim Pyrolusit kein Unterschied zu erkennen war. Es ist anzunehmen, daß das Alkali, das in gefälltem MnO_2 stets vorhanden ist, die Ursache hierfür war. Zur Prüfung der Annahme wurde dem MnO_2 etwa 10 % KOH zugesetzt. Die Versuche ergaben, daß die Temperatur der maximalen N_2O-Ausbeute gegenüber MnO_2 (gefällt) erhalten bleibt. Die Ausbeute geht aber etwas zurück, und es tritt eine höhere NO-Ausbeute bei tieferen Temperaturen als bei MnO_2 ohne KOH-Zusatz ein. Das bedeutet, daß hier durch das Alkali eine Reaktion in den Vordergrund treten muß, die einen starken Verbrauch des NH_3O bzw. HNO zu NO zur Folge hat.

Für NH_3O ist in Gegenwart von Alkali bekannt, daß es mit Luftsauerstoff HNO_2 ($NH_3O + O_2 = HNO_2 + H_2O$) leichter gibt als ohne Alkali [1]. Während die Versuche von K. A. H o f m a n n und Mitarbeitern [1], die mit einem sehr großen Überschuß an Alkali angestellt, zu einer Nitrit- bzw. Nitratbildung in der Katalysatormasse führten, war das hier nicht der Fall. Eine Untersuchung des Katalysators auf Nitrat und Nitrit ergab nur die Anwesenheit sehr geringer Nitritmengen, die aber nur einen ganz kleinen Bruchteil der jeweils gefundenen Menge Stickoxyd darstellten. Hieraus folgt gleichzeitig, daß der in den Darstellungen fehlende Rest zu 100 % Stickstoff ist. [2] Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Abb. 3 dargestellt.

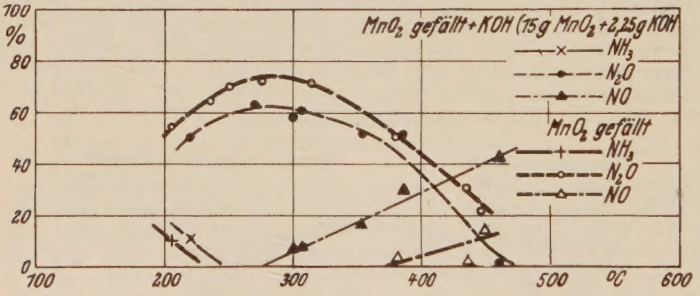


Abb. 3. (Vgl. Tab. 3 u. 4.)

Wir haben, um diesen Alkalieffekt zu untersuchen, die Versuche mit Pyrolusit, der zunächst gepulvert und gepreßt war, mit einem Zusatz von 7,7 g KOH auf 45 g Pyrolusit wiederholt, weil uns beim Pyrolusit bekannt war, daß die Herstellung keinen Einfluß auf die N_2O-Bildung ausübt. Diese Versuche gibt Abb. 4 wieder.

---

1) K. A. Hofmann, L. Leschewski, W. Lemme, H. Galotti, K. Mayer, W. Gundelach, Ber. 60 (1927) 1190.

2) Da dieser das einzige Produkt ist, das wir hier nicht erfaßt haben.

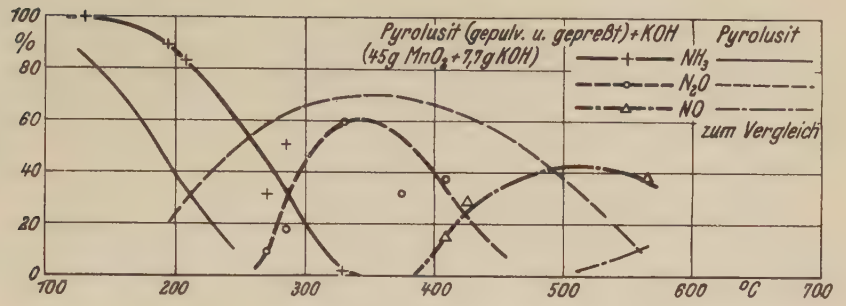


Abb. 4. (Vgl. Tab. 5.)

Das Ergebnis war wie erwartet. Die NO-Kurve wird zu tieferen Temperaturen verschoben, gleichzeitig wird die N_2O-Bildung auf einen engeren Temperaturbereich zusammengedrängt. Die Oxydation fängt erst bei etwas höheren Temperaturen an, wie der NH_3-Verbrauch zeigt. Das Alkali fördert die bekannte Reaktion

$$NH_3O + O_2 = HNO_2 + H_2O.$$

Die salpetrige Säure zerfällt unter unseren Bedingungen weiter zu Stickoxyd.

Von K. A. Hofmann u. Mitarb. (l.c.) wurde die Bildung von Nitrit und Nitrat an alkalihaltigen Kontakten als Beweis für die Reaktion $NH + O_2 = HNO_2$ und somit für NH als Zwischenprodukt der Ammoniakoxydation an alkalischen Kontakten angesehen. Bestärkt wurden die Verfasser durch die von ihnen untersuchte Oxydation von Hydroxylamin an alkalischen Kontakten, die zu HNO_2 führte, wobei NH_2OH zerfallen soll nach $NH_2OH \longrightarrow NH + H_2O$. Unsere Versuche stimmen hiermit überein mit der Ausnahme, daß der Kontakt kein Nitrit mehr enthält. Dies dürfte aber in dem relativ geringen Zusatz von Alkali (ca. 10 %) gegenüber 90 % bei K. A. Hofmann zu suchen sein. Auf jeden Fall ist daher anzunehmen, daß ein Teil unseren NH_3O nach der Reaktion

$$NH_3O + O_2 = HNO_2 + H_2O \quad (\rightarrow NO)$$

reagiert hat. Die Annahme A n d r u s s o w s [1], daß die Nitritbildung über $HNO + KOH = KNO_2 + H_2$ unmittelbar zu einem Nitrit ohne den Umweg über HNO_2 führt, dürfte durch die hier gefundene NO-Bildung widerlegt sein, da eine Zersetzung des gebildeten KNO_2 zu Stickoxyden, die dann ihrerseits mit H_2O HNO_2 ergeben, nach den Versuchen von K. A. Hofmann nicht wahrscheinlich ist. Gerade in der Katalysatormasse wurde das Nitrit gefunden. HNO ist ein Zwischenprodukt auf dem Wege zur N_2O- oder N_2-Bildung, nicht aber zur NO-Bildung, wie früher schon von M. B o d e n s t e i n [2]

1) L. Andrussow, Z. anorg. Ch. 166 (1927) 60.

2) M. Bodenstein, Trans. Am. Elektroch. Soc. 71 (1937) 353.

ausgeführt wurde. Der bei niederen Temperaturen auftretende Stickstoff dürfte vielleicht nach $NH_3O + HNO = N_2 + 2\,H_2O$ gebildet sein. Es sind hier schon genügend O-Atome vorhanden, um NH_3O zu bilden, doch ist ihre Konzentration noch nicht so groß, daß die Reaktion $2\,HNO = N_2O + H_2O$ hervortritt, die größere Mengen HNO erfordert. NH_3O wird gebildet, sobald überhaupt oxydativer Ammoniakverbrauch an diesen Kontakten einsetzt, d.h. gelockerte O-Atome vorhanden sind.

In diesem Zusammenhang wurde auch der Zerfall von N_2O an diesen Kontakten untersucht. Hier ging ein Gemisch N_2O-Luft ($N_2O : O_2 = 1 : 1$) mit der gleichen Geschwindigkeit wie das NH_3-Luft-Gemisch über den Kontakt. Die Ergebnisse an MnO_2 (Pyrolusit) sowie Mn_2O_3 sind in Abb. 5 wiedergegeben.

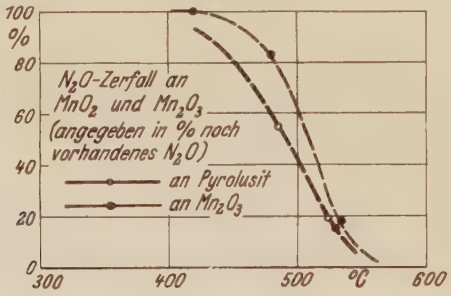


Abb. 5. (Vgl. Tab. 6.)

Der N_2O-Zerfall bei MnO_2 und Mn_2O_3 fällt praktisch zusammen und in das Gebiet von 450 - 550°C. Bei den NH_3-Oxydationsversuchen wurde der N_2O-Abfall ebenfalls im Gebiet von 450 - 550°C gefunden. Erst bei 500° tritt langsam die NO-Bildung auf, sodaß ein wesentlicher Teil der Stickstoffbildung hier vom N_2O-Zerfall herrühren muß. Gleichzeitig fällt der N_2O-Zerfall in das Gebiet, in dem sich unter unseren O_2-Drucken die Umwandlung von MnO_2 in Mn_2O_3 vollzieht, dessen aktive O-Atom-Konzentration viel kleiner ist als die des MnO_2.

In dem gleichen Temperaturbereich wurde das Abbauprodukt des MnO_2, das Mn_2O_3, als Katalysator untersucht, um zu sehen, ob sich das Gleichgewicht $2\,MnO_2 = Mn_2O_3 + 1/2\,O_2$ bzw. eines aktiven Sauerstoff enthaltenden Oxydes schnell einstellt. Bei schneller Einstellung war zu erwarten, daß auch Mn_2O_3 N_2O lieferte, was es tatsächlich auch tut. Die Ergebnisse sind in Abb. 6 wiedergegeben.

Die Strömungsgeschwindigkeit und Gaszusammensetzung waren die gleichen wie früher. Zum Vergleich ist die Pyrolusit-Kurve eingetragen. Das Maximum der N_2O-Bildung liegt im gleichen Temperaturintervall wie bei Pyrolusit, die Ausbeuten sind etwas geringer, was verständlich ist, da das Mn_2O_3 nicht vollständig zu MnO_2 wird. Mit genügender Geschwindigkeit stellt sich jedoch eine stationäre O-Atom-Konzentration ein, die die N_2O-Bildung zur Folge hat. Die NO-Bildung ist dagegen zu tieferen Temperaturen verschoben. Das bedeutet, daß hier die Atomkonzentration des

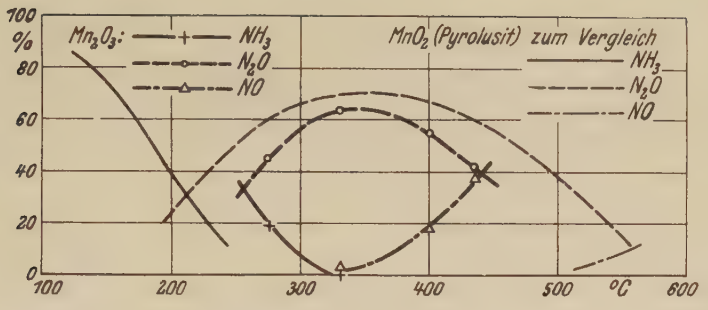


Abb. 6. (Vgl. Tab. 7.)

Sauerstoffs nicht ausreicht, den größten Teil des NH_3O in HNO überzuführen, sondern daß die Lebensdauer des NH_3O genügend groß ist, um die Reaktion $NH_3O + O_2 = HNO_2 + H_2O$ wesentlich hervortreten zu lassen.

Weiterhin wurde untersucht, ob die O-Atom-Konzentration des MnO_2 genügend groß ist, um auch schon ohne Zusatz von Luftsauerstoff Ammoniak zu oxydieren. Ein Gemisch von NH_3 und N_2 vom gleichen Verhältnis wie das NH_3-Luft-Gemisch und von derselben Strömungsgeschwindigkeit ging über den Kontakt. Zwischen jedem Versuch wurde zur Aufoxydation etwa 20 Minuten Luft über den erhitzten Kontakt geblasen, danach etwa 15 Minuten reiner Stickstoff, um alle Luft zu entfernen, und schließlich wieder das NH_3-N_2-Gemisch. Die Ergebnisse gibt Abb. 7 wieder.

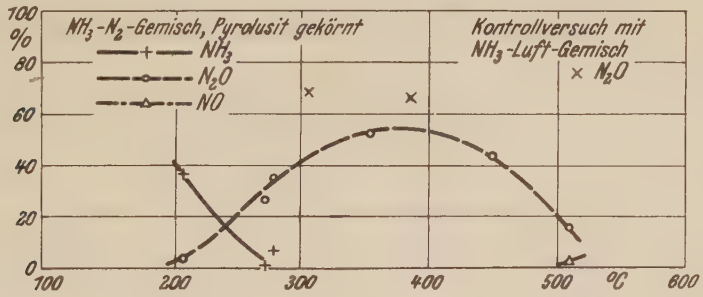


Abb. 7. (Vgl. Tab. 8.)

Die N_2O-Bildung tritt wieder stark im gleichen Temperaturgebiet wie bei dem Luftgemisch auf. Danach ist also die O-Atom-Konzentration genügend hoch, um eine N_2O-Bildung zu bewirken. Die in Abb. 7 mit × bezeichneten Werte wurden zur Kontrolle mit Luftgemisch gemacht, um zu zeigen, daß der Kontakt keine Änderung erfahren hatte. Mit diesem Befunde werden die Literaturangaben [1] be-

1) Gmelins Handbuch der anorg. Ch. 8.Aufl. N S. 490.

richtigt, die besagen, daß die Oxydation von Ammoniak an MnO_2 ohne Luft oder Sauerstoff zu Stickstoff führen.

Nunmehr soll ein Zusammenhang zwischen der N_2O- bzw. NO-Bildung und den Stabilitätsbereichen der verschiedenen Manganoxyde gegeben werden. Aus Untersuchungen verschiedener Autoren [1] ist hier das Stabilitätsdiagramm der Oxyde des Mangans aufgestellt.

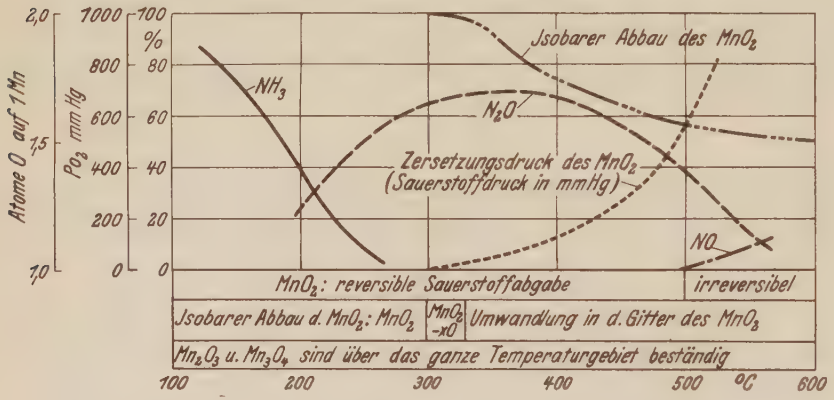


Abb. 8. Stabilitätsdiagramm der Manganoxyde.

Bis 500° C besteht eine reversible Sauerstoffabgabe mit Umwandlung in Mn_2O_3, die wir ja auch aus unseren Versuchen mit Mn_2O_3 selbst geschlossen haben. Oberhalb 500° setzt eine irreversible Sauerstoffabgabe ein. Hier wurde vorwiegend im reversiblen Gebiet gearbeitet. Bei ungefähr 300° liegt ein Gebiet, in dem das Oxyd MnO_2 - xO [2] vorhanden ist. In Abb. 8 sind unter der Abszisse (Temperatur) die Stabilitätsbereiche der verschiedenen Oxyde angegeben. Die Ordinaten sind:

1. die Ausbeuten an NH_3, N_2O und NO,
2. der Sauerstoffdruck des Oxydes in mm Hg,
3. der O-Atom-Gehalt pro 1 Mn beim isobaren Abbau.

Der isobare Abbau beginnt etwa bei 300° und ist bei 500° mit einem Oxyd, das 1.5 O-Atome auf 1 Mn enthält (Mn_2O_3), beendet, wie die Kurve für den isobaren Abbau zeigt. In diesem Gebiet liegt, wie zu erwarten war, die N_2O-Bildung entsprechend der genügend hohen O-Atom-Konzentration. Unser Gasgemisch hat im Höchstfalle einen Sauerstoffdruck von 140 mm Hg, der aber am Kontakt selbst durch die Reaktion geringer ist. Von der Sauerstoffdruck-Kurve des MnO_2 wird bei 400° der Wert von 140 mm Hg erreicht. Oberhalb ist daher in jedem Falle eine Umwandlung des Oxydes zu erwarten. Die

---

1) A. Simon, F. Feher, l.c.
M. le Blanc, G. Wehner, l.c.
C. Drucker, R. Hüttner, l.c.

2) Das Oxyd hat das Gitter des MnO_2, aber einen Unterschuß an O_2.

O-Atom-Konzentration nimmt nun ab, und von 500° an tritt die NO-Bildung auf, welche ja an hinreichende Mengen O_2 und nicht an sehr große O-Atom-Konzentrationen geknüpft ist. Daß die Sauerstofftension im Zusammenhang mit der Konzentration der in ihren Gitterpunkten nicht mehr festgehaltenen O-Atome steht, führte schon F i s c h b e c k [1] aus. Er nimmt an, daß beim Dissoziationsvorgang die O-Atome zunächst gelockert werden, bis sie praktisch frei sind und dann erst die Molekülbildung einsetzt.

Die Untersuchungen an MnO_2 und Mn_2O_3 ergeben zusammenfassend folgendes Bild:

1. An MnO_2 tritt in Übereinstimmung mit A. v. Nagel starke N_2O-Bildung auf. Sie erstreckt sich von 200 bis 500° mit einem Maximum bei 350°. Die NO-Bildung setzt erst bei 500° ein.

2. In der Kontaktmasse befindet sich kein Nitrat oder Nitrit.

3. Der Zusatz von Alkali bedingt eine Verschiebung des Beginns der NO-Ausbeute zu tieferen Temperaturen, während die N_2O-Ausbeute etwas geringer wird; ihr Maximum hingegen liegt bei der gleichen Temperatur wie bei reinem MnO_2.

4. Die Verschiebung der NO-Ausbeuten muß auf ein starkes Hervortreten der Reaktion

$$NH_3O + O_2 = HNO_2 + H_2O$$

zurückzuführen sein. Diese Annahme ist in Übereinstimmung mit Versuchen von K. A. Hofmann u. Mitarb. an alkalischen Kontakten. Sie spricht gegen die Annahme von L. A n d r u s s o w [2], daß eine Reaktion $HNO + KOH = KNO_2 + H_2$ stattfindet. HNO ist das Zwischenprodukt auf dem Wege zu N_2O bzw. N_2, NH_3O dagegen führt zu HNO_2 bzw. NO und NO_2.

5. Bei Verwendung von Mn_2O_3 als Kontakt tritt ebenfalls im gleichen Temperaturbereich wie bei MnO_2 N_2O auf. Dies rührt daher, daß der Sauerstoff aus dem Gasgemisch sehr schnell in aktiver Form, und zwar reversibel aufgenommen wird.

6. Das Zustandsdiagramm der Manganoxyde zeigt in dem untersuchten Temperaturgebiet eine reversible Sauerstoffaufnahme und -abgabe. Zugleich rechtfertigt die Sauerstofftension über MnO_2 die Annahme, daß eine große O-Atom-Konzentration vorhanden sein muß.

7. Direkt wird dies bestätigt durch die Oxydation von Ammoniak durch MnO_2 in Abwesenheit von Sauerstoff, die im Gegensatz zur Literatur in diesem Gebiet zu reichlichen N_2O-Ausbeuten führt.

8. Es spielen sich demnach am Kontakt folgende Reaktionen ab:

---

1) K. Fischbeck, Z. Elektroch. 35 (1929) 607.

2) L. Andrussow, l.c.

1. $NH_3 + O = NH_3O$
2. $NH_3O + O = HNO + H_2O$
3. $NH_3O + O_2 = HNO_2 + H_2O$ ($\rightarrow$ (NO))
4. $HNO + HNO = N_2O + H_2O$
5. $NH_3O + HNO = N_2 + 2\,H_2O$
6. $2\,N_2O = 2\,N_2 + O_2$.

9. Das Unterbleiben der Bildung von N_2 bei tiefer Temperatur, wie von K. A. Hofmann und Mitarbeitern gefunden wurde, kann daher kommen, daß das NH_3O durch Reaktion (3) am alkalisch gemachten Oxydkontakt verbraucht wird, und braucht nicht, wie Andrussow [1] annimmt, auf einer Reaktion HNO + NaOH zu beruhen.

Da mit aller Wahrscheinlichkeit die Bildung von N_2O an eine gewisse Konzentration von leicht beweglichen Sauerstoffatomen geknüpft ist, lag es nahe, nun solche Oxyde als Kontakt zu verwenden, die Sauerstoff in atomarer Form in ihre Gitter einlagern, ohne die Gitterstruktur zu ändern. Das sind Oxyde, bei denen der Sauerstoff an sogenannten Fehlordnungsstellen eingebaut ist. Es müßte dann ein direkt proportionaler Zusammenhang zwischen der O-Atom-Konzentration, die sich bei gegebenem Gasgemisch und Temperatur einstellt, und der N_2O-Ausbeute bestehen.

Es handelt sich hier um Oxyde wie MnO, CoO, NiO, bei denen le B l a n c und Mitarbeiter [2] nachweisen konnten, daß sie mit Sauerstoff Verbindungen der Form $MeO \cdot xO$ bilden, d.h. es ist Sauerstoff über das stöchiometrische Verhältnis hinaus in das Gitter des Metalloxydes eingebaut. Von einer bestimmten O-Konzentration jedoch an lagert sich das Gitter in das des nächst höheren Oxydes um und kann dabei zunächst eine Verbindung der Form $MeO_y \cdot xO$ bilden, d.h. in dem Gitter des höheren Oxydes fehlen noch O-Atome zum stöchiometrischen Verhältnis. Allein beim Nickeloxyd existiert nach le Blanc und H. S a c h s e [3] nur das Oxyd NiO, sodaß alle höheren Oxyde Substanzen der Form $NiO \cdot xO$ darstellen. Hier müßte es also möglich sein, einen quantitativen Zusammenhang zwischen der O-Atomkonzentration und der N_2O-Ausbeute zu bestimmen, denn der gesamte zu bestimmende Sauerstoff liegt aktiv und atomar vor und ist analytisch bestimmbar.

Soll auf diese Weise die aktive Sauerstoffkonzentration am Kontakt hergestellt und die Beziehung zwischen dieser und der N_2O-Ausbeute gefunden werden, so muß man annehmen, daß die O-Atomkonzentration an der Oberfläche des Kontaktes proportional der im Innern ist, und das sich das Gleichgewicht zwischen Oberfläche und Inneren schnell einstellt. Diese Voraussetzung wird im Folgenden gemacht werden.

---

1) L. Andrussow, l.c.

2) M. le Blanc, G. Wehner, l.c.
M. le Blanc, H. Sachse, Z. Elektroch. 32 (1926) 58 u. 204.
M. le Blanc, E. Möbius, Z. phys. Ch. (A) 142 (1929) 151.

3) M. le Blanc, H. Sachse, l.c.

Zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffs in den Metalloxyden wurde die Methode, die von M. le Blanc u. H. Sachse und H. Sachse[1] ausgearbeitet worden ist, angewandt. Sie beruht auf der Tatsache, daß der aktive Sauerstoff aus salzsaurer KJ-Lösung Jod ausscheidet, welches titriert werden kann.

Dazu wurde eine bestimmte Menge des Oxydes in einer Art Waschflasche, deren Zu- und Ableitungsrohr mit einem Hahn versehen war, mit etwa 30 ccm 1/10 n Kaliumjodid-Lösung und 150 ccm verdünnter Salzsäure versetzt. Darauf wurde zur Entfernung des Luftsauerstoffes etwa 30 Minuten reiner Stickstoff durchgeleitet und die Höhne geschlossen. Nach 48 Stunden konnte das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat titriert werden. Da Nitrat oder Nitrit ebenfalls mit Kaliumjodid reagieren, wurde jeweils geprüft, ob diese Substanzen im Kontakt vorhanden waren. Sie wurden in keinem Falle gefunden.

MnO · xO - Kontakt

Wird MnO als Kontakt verwandt, so muß sich während der Versuche das MnO langsam zum MnO·xO bzw. einer höheren Oxydationsstufe aufoxydieren.

Zur Ausführung dieser Versuche wurde ein MnO nach den Angaben von Le Blanc u. Wenner[2] aus Mangancarbonat bei etwa 600° C hergestellt. Es hatte die dort angegebene Farbe und wurde an der Luft bei Zimmertemperatur sofort dunkel, enthielt also zu Anfang schon etwas aktiven Sauerstoff, was unsere Versuche aber nicht störte. Die Versuchsbedingungen waren die gleichen wie früher. Die Temperatur war bei allen Versuchen konstant 360°C, weil dort etwa das Maximum der N_2O-Ausbeute für Mn_2O_3 und MnO_2 liegt. Die Abb. 9 zeigt, daß mit jedem Versuch die erhaltene N_2O-Menge steigt, um schließlich einen konstanten Wert anzunehmen, wenn sich ein stationärer Zustand des Katalysators hergestellt hat.

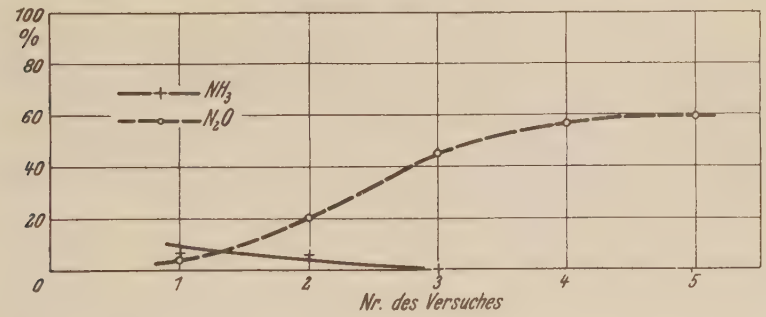


Abb. 9. (Vgl. Tab. 9.) (Bei konst. Temp. 360°C)
MnO N_2O-Ausbeute in Abhängigkeit von der Nr. des Versuches.
(bzw. MnO·xO) (Diese ist proportional der Reaktionszeit d. Gasgem. m. d. Kontakt.)

1) M. le Blanc, H. Sachse, Z. Elektroch. 32 (1926) 58.
H. Sachse, Dissertation Leipzig 1925.

2) M. le Blanc, G. Wehner, Z. phys. Ch. (A) 168 (1934) 59.

Vor und nach den Versuchen wurde je eine Probe des Kontaktes auf aktiven Sauerstoff untersucht. Sie ergaben:

vorher: 1.3 Gew.-% akt. Sauerstoff,

nachher: 6.3 " " " " .

Es muß dabei bemerkt werden, daß der zweite Wert nicht etwa durch Nitrat oder Nitrit, das im Kontakt vorhanden sein konnte, gefälscht ist, da eine Untersuchung auf diese Substanzen negativ verlief. Die Ergebnisse zeigen, daß die O-Atom-Konzentration mit den Versuchen größer geworden und gleichzeitig mehr N_2O entstanden ist.

Mit dem aufoxydierten MnO·xO-Kontakt wurden nun noch Versuche bei verschiedenen Temperaturen gemacht. Es zeigte sich, daß die N_2O-Ausbeuten etwa dieselbe Größe haben und im gleichen Temperaturgebiet liegen wie die beim Mn_2O_3. Gegenüber MnO_2 sind sie zu tieferen Temperaturen verschoben (Abb. 9 a).

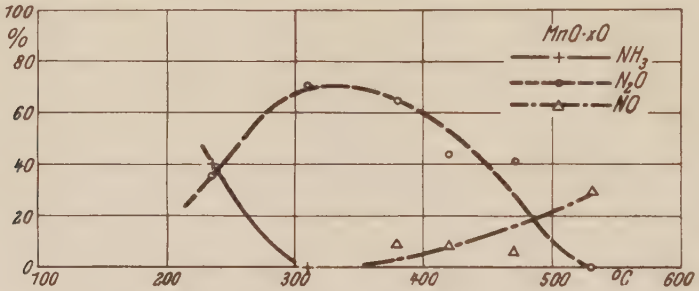
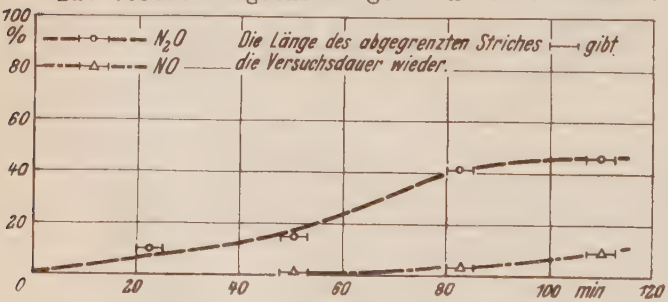


Abb. 9 a. (Vgl. Tab. 10.)

Kobaltoxyd-Kontakte

Am CoO wurden die Versuche genauer wiederholt, indem jetzt die Zeit, die das Gasgemisch über den Kontakt strömte, gemessen wurde. Zwischen den einzelnen Versuchen strömte das Gasgemisch über den Kontakt, ohne analysiert zu werden. Die Zeiten hierbei wurden ermittelt. Es ergab sich dasselbe Bild wie bei MnO. Das Oxyd wurde aus Kobaltkarbonat nach le Blanc u. E. Möbius (l.c.) bei 500°C dargestellt. Die Versuchstemperatur war konstant 330°C. Die Versuchsergebnisse gibt Abb. 10 wieder.



CoO (bzw. CoO·xO): N_2O- und NO-Ausbeute in Abhängigkeit von der Reaktionszeit des NH_3-Luftgemisches mit dem Kontakt bei °C

Abb. 10. (Vgl. Tab. 11.)

Die N_2O-Ausbeute steigt, wie man sieht, mit der Zeit und erreicht ihr Maximum nach etwa 90 Minuten. Der aktive Sauerstoff ist während dessen von 0.9 auf 4.0 Gew.-% gestiegen. Gleichzeitig tritt auch etwas NO auf.

Nach le Blanc u. Möbius nimmt auch das käufliche "Co_2O_3" aktiven Sauerstoff auf. Zur Vervollständigung des Bildes sollten daher auch an diesem Oxyd Versuche ausgeführt werden. Es wurde die Abhängigkeit der Oxydationsprodukte des Ammoniaks von der Temperatur in der üblichen Weise und mit den gleichen Versuchsbedingungen wie früher bestimmt.

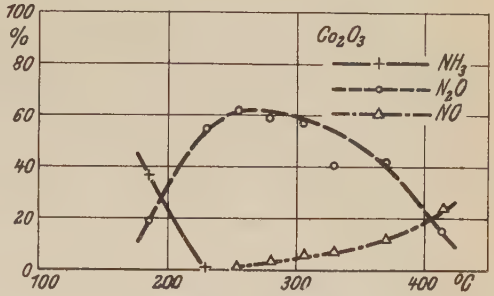


Abb. 11. (Vgl. Tab. 12.)

Die Abbildung zeigt: es entsteht tatsächlich N_2O zwischen etwa 180° und 450° C. Daneben findet sich auch NO in steigenden Mengen von etwa 250° an. Es tritt wieder die Reaktion $NH_3O + O_2 = HNO_2 + H_2O$ durch die wahrscheinlich nicht allzu große O-Atom-Konzentration wie beim Mn_2O_3 schon früh auf. Vielleicht ist dieser Kontakt nicht ganz alkalifrei gewesen.

Nickeloxyd - Kontakte

Nach M. le Blanc und H. Sachse [1] kann NiO bis zu etwa 1.05 O-Atome einlagern, ohne das Gitter zu ändern, d.h. ohne ein höheres definiertes Oxyd zu bilden. Es handelt sich dabei um eine Fehlordnung im Sinne von C. W a g n e r [2]. Hier muß es also möglich sein, einen eindeutigen Zusammenhang zwischen der O-Atom-Konzentration und der N_2O-Ausbeute zu finden.

Die Darstellung des Oxydes erfolgte in der von M. le Blanc und H. Sachse angegebenen Weise aus Nickelkarbonat bei 500° C. Das Produkt war nach dem Zugeben von Luft bei Zimmertemperatur dunkelgrau gefärbt, enthielt also etwas aktiven Sauerstoff. Um nun den gesuchten Zusammenhang aufzufinden, wurde unserem NH_3-Luftgemisch Sauerstoff in variabler Menge zugesetzt, wobei die Gesamtströmungsgeschwindigkeit die gleiche der früheren Versuche war. Es muß sich so für jeden Sauerstoffdruck nach gewisser Zeit eine entsprechende stationäre O-Atom-Konzentration einstellen. Die Reversibilität der aktiven O-Atomkonzentration zeigt Tabelle 13, bei der die Versuche in der angegebenen Reihenfolge gemacht sind. Der erste und letzte Versuch sind mit dem gleichen Verhältnis $NH_3 : O_2 = 1 : 1$ gemacht und stimmen praktisch überein.

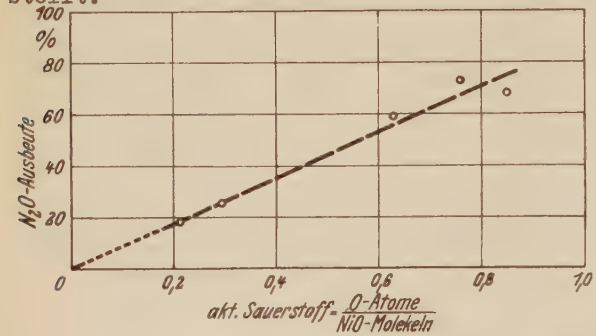
Die Versuche wurden so ausgeführt, daß das jeweilige Gasgemisch 40 Minuten über den Kontakt strömte, ehe der eigentliche

1) M. le Blanc, H. Sachse, l.c.

2) C. Wagner, Phys. Z. 36 (1935) 721.

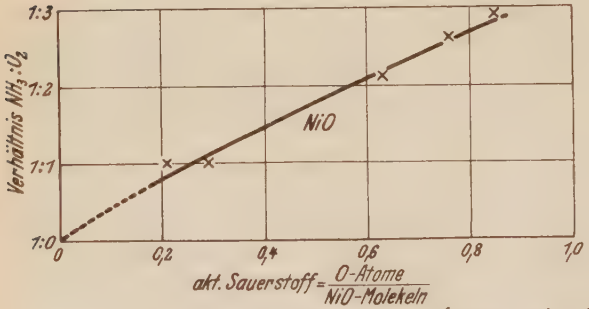
Versuch begann. Nach dieser Zeit war, wie Vorversuche zeigten, der stationäre Zustand erreicht. Nach dem Versuch wurde dem Kontakt jedesmal eine Probe entnommen, um den aktiven Sauerstoff und eventuell vorhandenes Nitrat oder Nitrit zu bestimmen, die jedoch beide nicht zugegen waren.

Die Ergebnisse sind in den Abb. 12 - 14 wiedergegeben. Es sind für dieselbe Versuchsreihe die Beziehungen zwischen aktiver Sauerstoff-Konzentration und der N_2O-Ausbeute (Abb. 12), zwischen der Sauerstoffkonzentration des Gasgemisches und der aktiven Sauerstoff-Konzentration am Kontakt (Abb. 13) und zwischen der N_2O-Ausbeute und der Sauerstoffkonzentration des Gasgemisches dargestellt.



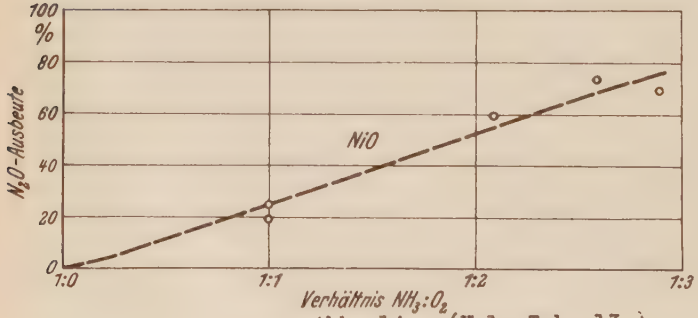
NiO: Abhängigkeit der N_2O-Ausbeute von der im NiO bestimmten aktiven O-Atom-Konzentration.

Abb. 12. (Vgl. Tab. 13.)



NiO: Abhängigkeit der aktiven Sauerstoffkonzentration vom Verhältnis NH_3: O_2 im reagierenden Gasgemisch.

Abb. 13. (Vgl. Tab. 13.)



NiO: Abhängigkeit der N_2O-Ausbeute vom Verhältnis NH_3: O_2 im reagierenden Gasgemisch.

Abb. 14. (Vgl. Tab. 13.)

Das Ergebnis war wie erwartet. Dem höheren Sauerstoffdruck entspricht eine höhere O-Atom-Konzentration und der größeren O-Atom-Konzentration eine vermehrte N_2O-Ausbeute. Es trat hier trotz des größeren Gehaltes an Sauerstoff keine Bildung von NO ein, sodaß man annehmen muß, daß die O-Atom-Konzentration so groß war, daß die Reaktion $HNO + HNO = N_2O + H_2O$ in den Vordergrund trat, dagegen die Aktivierungswärme der Reaktion $NH_3O + O_2 = HNO_2 + H_2O$ zu groß ist, daß die Reaktion bei der angewandten Temperatur von 300°C selbst bei wesentlichen O_2-Überschuß nicht eintritt. Gleichzeitig geht wohl hieraus hervor, daß eine an und für sich mögliche Reaktion $HNO + O_2 = HNO_3$ ($\longrightarrow NO, NO_2$), die ebenfalls Stickoxyde geben würde, nicht stattfindet. Es scheint daher möglich, gerade an diesem Kontakt den Zusammenhang zwischen O-Atom-Konzentration, Sauerstoffgehalt des Gases und den Reaktionen, die zu N_2O und NO führen, zu untersuchen; dies kann durch Aufnahme von Isothermen, von denen eine hier mitgeteilt ist, bei verschiedenen Temperaturen geschehen.

Diese Untersuchungen sind hier wegen eingetretener äußerer Verhältnisse nicht weiter durchgeführt worden.

Nach diesen Versuchen ist es also wahrscheinlich, daß die N_2O-Bildung hervorgerufen wird durch die Aktivierung des Sauerstoffs am Oxyd, die, wie wir wissen, in atomarer Form erfolgt. So werden also alle Oxyde, die reversibel O-Atome abspalten, sei es durch Reduktion zum nächst niederen Oxyd oder durch Abgabe der eingebauten O-Atome, zur N_2O-Bildung führen, wenn nur die Zersetzung des Stickoxyduls bei den entsprechenden Temperaturen noch nicht merklich ist.

Wie bei dem Oxyd des Kobalts wurde auch hier noch die Abhängigkeit der Ausbeuten an Oxydationsprodukten der NH_3-Verbrennung von der Temperatur untersucht. Als Kontaktmaterial wurde käufliches "Ni_2O_3" und $NiO \cdot xO$ [1] verwandt. Die Ergebnisse sind in Abb. 15 wiedergegeben.

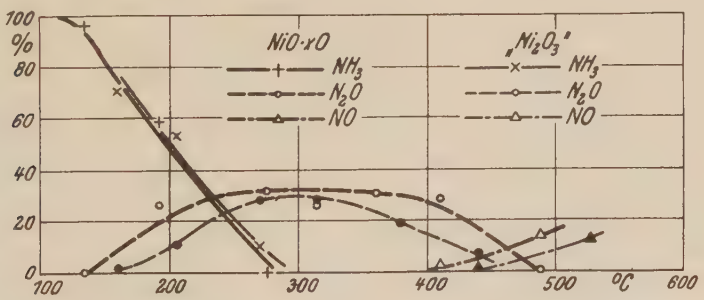


Abb. 15. (Vgl. Tab. 14 u. 15.)

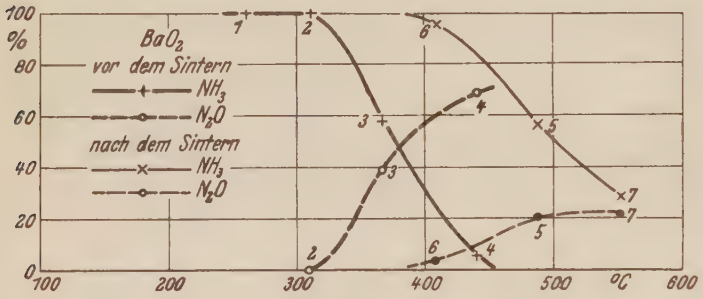
1) Es handelte sich hier um ein Produkt, das längere Zeit mit dem Ammoniak-Luft-Gemisch vorbehandelt war, also das Endstadium der Sauerstoffaufnahme erreicht hatte.

Bei beiden beginnt die N_2O-Bildung bei etwa 150° und endet etwa bei 470°C. NO bildet sich von 400° an in steigender Menge. Zwischen dem NiO·xO und dem käuflichen "Ni_2O_3" besteht katalytisch kein wesentlicher Unterschied.

Zur Prüfung dieser Tatsachen wurden noch weitere Oxyde im Hinblick auf die N_2O-Bildung bei der Ammoniakoxydation untersucht.

Bariumoxyd - Kontakte

Es wurden die Oxyde des Bariums untersucht. Es ist bekannt, daß das reversible Gleichgewicht BaO_2 = $BaO + 1/2\ O_2$ besteht[1]. Dabei wird sicher die Zersetzung wie bei MnO_2 zunächst über eine Lockerung der O-Atome gehen. Es müßte sich also auch hier N_2O bilden können. Die Versuche der Abb. 16 bestätigen das.



Die Reihenfolge der Versuche ist durch Nummern gekennzeichnet.

Abb. 16. (Vgl. Tab. 16.)

Zu den Resultaten muß noch Folgendes bemerkt werden. Das BaO_2 fing bei etwa 400 - 440° an zu sintern und schmolz schließlich zu einer breiigen Masse, die den Kontaktofen verstopfte. Die Versuche konnten daher nicht über 550° hinaus geführt werden. Es zeigte sich nun, daß bei ungefähr 300° das NH_3 sich zu zersetzen begann, während gleichzeitig N_2O gebildet wurde. Plötzlich, und zwar bei der Temperatur des beginnenden Sinterns, fiel aber die N_2O-Ausbeute auf einen kleinen Betrag herab, um dann mit steigender Temperatur wieder langsam anzusteigen. Entsprechend ging die NH_3-Zersetzung zurück und wurde dann wieder stärker. Wurde nun umgekehrt die Reihenfolge der Versuche von höheren zu tieferen Temperaturen ausgeführt, ging die flache Kurve des N_2O zu Ende, ohne daß das vorher beobachtete Maximum der N_2O-Ausbeute wieder eintrat. Man kann daraus schließen, daß für das ungesinterte und das gesinterte BaO_2 zwei verschiedene Kurvenzüge gehören, wie es in Abb. 16 auch dargestellt ist. (Die Nummern bedeuten die Reihenfolge der Versuche.)

NO wurde in keinem Falle gefunden, vielleicht weil wir nicht zu höheren Temperaturen gehen konnten. Jedenfalls war hier die O-Atom-Konzentration groß genug, um N_2O zu bilden.

---

1) J. H. Hildebrand, J. Am. Soc. 34 (1912) 250.

Ferner wurden noch Versuche am BaO_2-Kontakt mit einem NH_3-N_2-Gemisch gemacht, um zu sehen, ob die O-Atom-Konzentration am Kontakt auch ohne Luftsauerstoff groß genug ist, um N_2O zu bilden. Die Versuche wurden in derselben Weise wie bei MnO_2 ausgeführt und sind in Abb. 17 wiedergegeben. Auch hier konnten wir N_2O erhalten bis zu etwa 60 %.

Die Reihenfolge der Versuche ist durch Nummern gekennzeichnet.

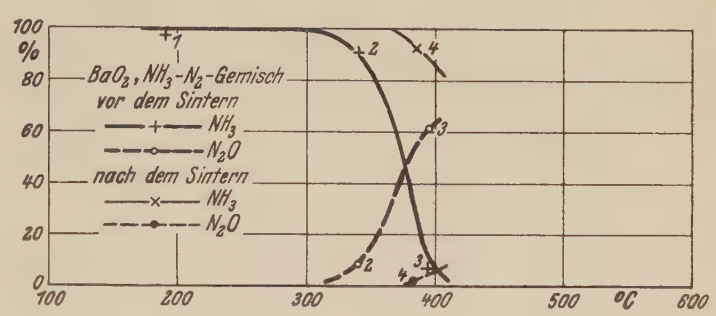


Abb. 17. (Vgl. Tab. 17.)

Schließlich wurden noch Versuche mit einem BaO-Kontakt gemacht. Auch hier ergab sich eine - wenn auch geringe - N_2O-Ausbeute. Das ist verständlich, denn es wird sich hier mit dem Luftsauerstoff des Gasgemisches bedingt durch das Gleichgewicht mit dem höheren Oxyd eine stationäre Sauerstoff-Atom-Konzentration bilden. Abb. 18 zeigt das Ergebnis dieser Versuche.

Die Kurvenzüge sind wegen der Unbestimmtheit ihrer Lage (besonders beim N_2O) nur gestrichelt gezeichnet.

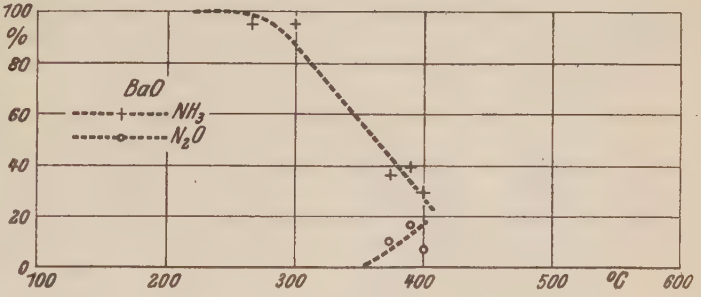


Abb. 18. (Vgl. Tab. 18.)

Die Versuche an den Bariumoxyd-Kontakten wurden wegen der undefinierten Verhältnisse, die durch das Sintern und die Hydroxydbildung mit dem bei der Reaktion entstandenen Wasser eintraten, nicht weiter fortgesetzt.

Wismutoxyd - Kontakte

Die Untersuchungen am Bi_2O_4-Kontakt (Abb. 19) ergaben, daß die NH_3-Zersetzung bei etwa 100°C begann und von 400° an NO auftrat. Die NO-Ausbeute stieg ziemlich schnell an und erreichte 80 %, während N_2O nicht gefunden wurde. Ob der plötzliche Wiederanstieg der NH_3-Kurve bei 260° auf einem Sinterungseffekt wie beim BaO_2 beruht, oder aber darauf, daß sich hier das Bi_2O_4 in Bi_2O_3 umwandelte, was wahrscheinlicher ist, konnte nicht festgestellt werden.

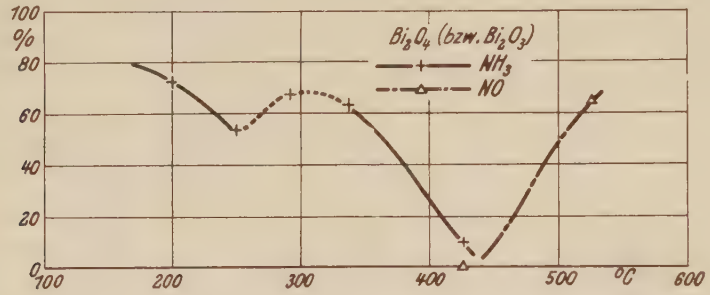


Abb. 19. (Vgl. Tab. 19.)

Bei der thermischen Zersetzung des Bi_2O_4, die bei 160° beginnt, entsteht Bi_2O_3 [1]. Der Vorgang ist irreversibel, es kann sich also weder ein Gleichgewicht zwischen den beiden Oxyden noch eine stationäre O-Atom-Konzentration einstellen. Daher bleibt die N_2O-Bildung aus, und die Reaktion zum NO findet allein statt.

Versuche am Bi_2O_3-Kontakt (Abb. 20) zeigen, daß hier, wie zu erwarten, ebenfalls kein N_2O gebildet wird; von etwa 500° an tritt NO auf.

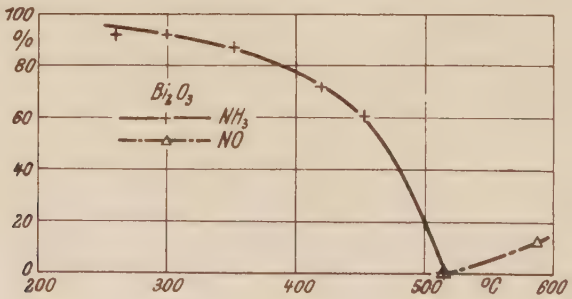


Abb. 20. (Vgl. Tab. 20.)

1) W. u. O. Worsley, Robertson, J. chem. Soc. 117 (1920) 65.

Nun wurde ein Kontakt bereitet, der aus 95 Teilen Bi_2O_3 und 5 Teilen KOH bestand. Es zeigte sich, daß hier von etwa 440° an die Ammoniakoxydation zum N_2O geleitet wird (Abb. 21). NO wurde nicht gefunden. Vielleicht konnte das Temperaturgebiet, in dem NO gebildet wird, nicht erreicht werden, da der Kontakt oberhalb 600°C schmolz.

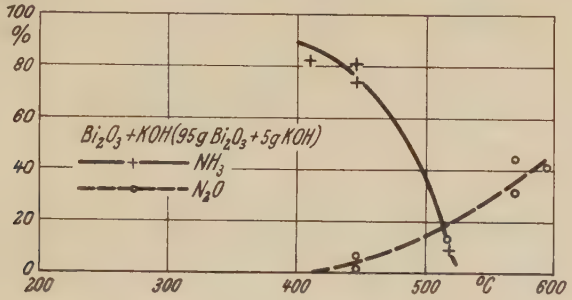


Abb. 21. (Vgl. Tab. 21.)

Nach älteren Angaben im G m e l i n [1] sollen sich beim Erhitzen von Bi_2O_3 mit KOH an der Luft Peroxyde bilden. Da bei höheren Temperaturen gleichzeitig eine Zersetzung des Peroxydes erfolgt, wird sich auch hier eine stationäre O-Atom-Konzentration einstellen können. Die Bestimmung des aktiven Sauerstoffs ergab, daß nach den Versuchen der Kontakt 4.6 Gew.-% aktiven Sauerstoff enthielt, während vor den Versuchen keiner gefunden wurde. Die Reaktion auf Nitrat und Nitrit im Kontakt verlief negativ.

Aus den Versuchen sieht man also wieder, daß nur dann N_2O auftreten kann, wenn Sauerstoffatome stationär am Kontakt vorhanden sind.

Eisenoxyd-Wismutoxyd-Kontakte und Eisenoxyd-Kontakte

In diesem Zusammenhang wurden auch Versuche am Kontakt der I.G. Farbenindustrie gemacht, das ist ein Gemisch von Fe_2O_3 mit etwas Bi_2O_3. M. B o d e n s t e i n und S c h a a f [2] hatten hier geringe Mengen N_2O gefunden. Auch wir fanden hier zwischen ungefähr 360° und 500° Stickoxydul bis zu 20 %. Abb. 22 zeigt das Ergebnis der Versuche.

In der Abb. 22 sind auch noch Versuche eingetragen, die mit einer doppelt so großen Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemisches ausgeführt wurden. (Das Verhältnis NH_3: Luft war das gleiche wie bei den andern Versuchen.) Sie zeigen wie bei Untersuchungen von A. v. N a g e l [3] eine Erweiterung des Temperaturbereiches für die N_2O-Bildung.

---

1) Gmelins Handbuch d. anorg. Chemie, 8.Aufl. Bi, S. 114.

2) M. Bodenstein, Z. Elektroch. 36 (1930) 756. Diskussionsbemerkung.

3) A. v. Nagel, Z. Elektroch. 36 (1930) 754.

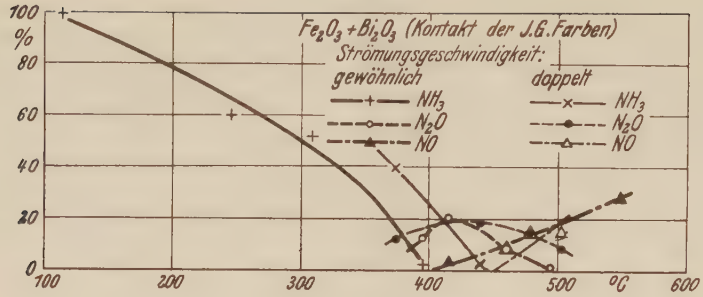


Abb. 22. (Vgl. Tab. 22 u. 23.)

Schließlich führten die Versuche am reinen Fe_2O_3-Kontakt zu dem gleichen Ergebnis wie bei dem der I.G. Farbenindustrie, nur waren hier die N_2O-Ausbeuten zu etwas höheren Temperaturen verschoben (Abb. 23).

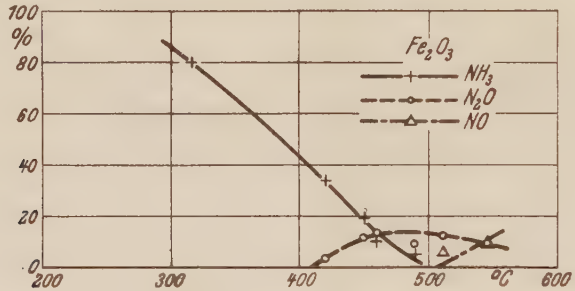


Abb. 23. (Vgl. Tab. 24.)

Zusammenfassung

Die hier mitgeteilten Versuche hatten folgendes Ergebnis:

1. Die N_2O-Bildung ist abhängig von der aktiven (atomaren) Sauerstoffkonzentration, wie vor allem die Versuche mit NiO zeigen, und ist nicht an besonders tiefe Temperaturen geknüpft, wie A.v. Nagel vermutete, höchstens insofern, als das gebildete N_2O bei höheren Temperaturen wieder zerfällt.

2. Die Bildung von NO geht nicht über HNO, sondern über die Reaktion $NH_3O + O_2$. Für sie ist eine große O-Atom-Konzentration nicht Bedingung, sondern ein möglichst großer Gehalt des Gases an O_2.

3. Durch geeignete Zusätze (Alkali) kann in Übereinstimmung mit K. A. Hofmann die NO-Bildung zu tieferer Temperatur verschoben werden, entsprechend der Tatsache, daß die Reaktion $NH_3O + O_2 = HNO_2 + H_2O$ in Gegenwart von Alkali leicht vor sich geht.

4. Es läßt sich daher schließen, daß die Reaktionsfolge an oxydischen Kontakten die gleiche ist wie an Platin bei kleinen Drukken:

$$NH_3 + O = NH_3O$$
$$NH_3O + O = HNO + H_2O$$
$$NH_3O + O_2 = HNO_2 + H_2O \quad (HNO_2 \rightarrow NO)$$
$$HNO + HNO = N_2O + H_2O$$
$$NH_3O + HNO = N_2 + 2\,H_2O$$
$$2\,N_2O = 2\,N_2 + O_2$$

5. An Kontakten mit nur geringer O-Atom-Konzentration, bei denen die Lebensdauer des HN_3O genügend groß ist, kann die NO-Bildung schon bei tiefer Temperatur auftreten.

Tabellen

der in der Arbeit ausgeführten Versuche. Die Spalten der Tabellen bedeuten:

Spalte 1. Die Versuchstemperatur in °C = Temp.
" 2. Die Versuchsdauer in Minuten = Zeit
" 3. Das während des Versuches durchgeschickte NH_3 in Mikromolen = NH_{3D}
" 4. Das wiedergefundene NH_3 in Mikromolen = NH_{3G}
" 5. Das gefundene N_2O in Mikromolen = N_2O_G
" 6. Das gefundene NO in Mikromolen = NO_G
" 7. Das wiedergefundene NH_3, bezogen auf 100 durchgeschicktes NH_3 = % NH_{3G}
" 8. Das gefundene N_2O, bezogen auf 100 durchgeschicktes NH_3 = % N_2O_G
" 9. Das gefundene NO, bezogen auf 100 durchgeschicktes NH_3 = % NO_G

Für die anders gearteten Tabellen ist die Bedeutung der Spalten in entsprechender Weise jeweils angegeben.

Tab. 1 (zu Abb. 2)

NH_3-Oxydation an Pyrolusit (gekörnt)

Temp.	Zeit	NH_{3D}	NH_{3G}	N_2O_G	NO_G	% NH_{3G}	% N_2O_G	% NO_G
138	5.0	3300	2620	0	0	80	0	0
232	5.0	3640	555	709	0	15	39	0
290	5.0	3640	0	1140	0	0	63	0
370	5.0	3640	0	1220	0	0	67	0
427	5.0	3350	0	1120	Spur	0	64	Spur
535	5.0	3510	0	399	210	0	23	6

Temp.	Zeit	NH_3 D	NH_3 G	N_2O G	NO G	% NH_3 G	% N_2O G	% NO G

Tab. 2 (zu Abb. 2)

NH_3-Oxydation an Pyrolusit (gepulvert und gepreßt)

270	5.3	3690	383	565	0	10	31	0
275	5.0	3370	0	795	0	0	47	0
340	5.0	3910	0	1470	0	0	75	0
480	5.0	3760	0	754	Spur	0	40	Spur

Tab. 3 (zu Abb. 3)

NH_3-Oxydation am MnO_2 (gefällt)

205	5.0	3290	260	890	0	10	54	0
235	5.0	3430	0	1100	0	0	72	0
250	5.0	3500	0	1220	0	0	64	0
275	5.0	3400	0	1230	0	0	70	0
315	6.0	3680	0	1310	0	0	71	0
380	5.0	3880	0	1000	128	0	52	3
435	5.0	3800	0	570	28	0	30	1
445	5.0	3480	0	360	426	0	21	12

Tab. 4 (zu Abb. 3)

NH_3-Oxydation an MnO_2 (gefällt) mit Alkali (MnO_2 : KOH = 15 : 2.3)

220	5	3620	371	901	0	10	50	0
270	5	3820	170	1190	0	11	62	0
300	5.5	3890	0	1130	265	0	58	7
305	5	3480	0	1030	230	0	59	7
355	5	3580	0	910	590	0	51	17
385	5	3410	0	537	1000	0	51	29
460	5	3880	0	Spur	1687	0	Spur	44

Tab. 5 (zu Abb. 4)

NH_3-Oxydation an Pyrolusit (gepulvert) mit Alkali (Py : KOH = 45 : 7.7)

130	5	3560	3550	0	0	100	0	0
195	5	4000	3610	0	0	89	0	0
208	5	3900	3230	0	0	83	0	0
270	5	3490	1130	172	0	33	10	0
285	5	3900	2220	357	0	52	18	0
330	5	3600	52	1060	0	2	59	0
375	5	3930	0	612	0	0	31	0
408	5	3900	0	758	600	0	39	15
423	4	2560	0	---	765	0	--	30
565	5	3930	0	0	1500	0	0	38

Tab. 6 (zu Abb. 5)

N_2O-Zerfall am Pyrolusit (gekörnt)

Temp.	Zeit	N_2O D	N_2O G	% N_2O G
485	4	1130	620	55
525	6	1480	280	19

N_2O-Zerfall an Mn_2O_3 (gefällt)

420	5	1980	1990	100
480	5	1980	1640	83
530	5	2150	320	15
535	5	2070	367	18

Temp.	Zeit	NH_{3D}	NH_{3G}	N_2O_G	NO_G	% NH_{3G}	% N_2O_G	% NO_G

Tab. 7 (zu Abb. 6)

NH_3-Oxydation an Mn_2O_3 (gefällt)

275	5	3200	600	730	0	19	46	0
330	5	3410	0	1090	Spur	0	64	Spur
400	5	3220	0	890	570	0	56	18
435	5	3310	0	690	1273	0	42	38

Tab. 8 (zu Abb. 7)

NH_3-N_2-Gemisch über Pyrolusit (gekörnt)

210	3.0	2210	808	57	0	37	4	0	
275	4.0	2910	0	388	0	0	26	0	
280	6.0	4810	291	840	0	6	35	0	
305	6.0	3920	0	1360	0	0	69	0	1)
355	4.0	3040	0	792	0	0	52	0	
385	6.0	4470	0	146	0	0	66	0	1)
450	4.0	2970	0	688	0	0	43	0	
510	4.0	2610	0	126	Spur	0	14	Spur	

1) Diese Versuche wurden mit NH_3-Luft-Gemisch gemacht.

Tab. 9 (zu Abb. 9)

NH_3-Oxydation an MnO bei konstanter Temperatur

(Nr.)									
1	360	5.0	3830	245	79	0	6	4	0
2	360	5.0	3940	246	399	0	6	20	0
3	360	5.0	3880	0	876	0	0	45	0
4	360	5.0	3800	0	1052	0	0	56	0
5	360	5.0	3880	0	1150	0	0	59	0

Tab. 10 (zu Abb. 9a)

NH_3-Oxydation an MnO·xO

235	5,0	3630	1450	649	0	40	36	0
310	5,0	3700	0	1420	0	0	71	0
380	5,0	3670	0	1160	348	0	65	10
420	5,0	3670	0	800	313	0	44	9
470	5,0	3610	0	704	230	0	41	6
530	5,0	4080	0	Spur	1200	0	Spur	30

Tab. 11 (zu Abb. 10)

NH_3-Oxydation an CoO bei konstanter Temperatur

In Spalte 1 ist die Zeit in Minuten angegeben, die das Gasgemisch bei Beginn des Versuchs überhaupt über den Kontakt geströmt ist.

Ges.-Zeit	Temp.	Zeit	NH_{3D}	NH_{3G}	N_2O_G	NO_G	% NH_{3G}	% N_2O_G	% NO_G
20	330	5,0	3580	0	174	0	0	10	0
48	330	5,0	3680	0	289	Spur	0	16	Spur
80	330	5,0	3800	0	794	115	0	42	3
107	330	5,0	3280	0	760	280	0	46	9

Temp.	Zeit	NH_{3D}	NH_{3G}	N_2O_G	NO_G	% NH_{3G}	% N_2O_G	% NO_G

Tab. 12 (zu Abb. 11)

NH_3-Oxydation an "Co_2O_3"

185	5,1	3790	1410	348	0	37	18	0
232	5,0	3770	0	1010	0	0	54	0
255	5,0	3680	0	1140	40	0	62	1
280	5,0	3600	0	1110	93	0	59	3
305	5,0	3940	0	1130	245	0	57	6
330	8,2	6415	0	1320	470	0	41	7
370	5,0	4050	0	852	460	0	42	11
415	5,0	4050	0	313	1160	0	16	29

Tab. 13 (zu Abb. 12 bis 14)

NH_3-Oxydation an NiO mit NH_3-Luft-O_2-Gemischen

In Spalte 1 ist das Verhältnis NH_3: O_2 im Gasgemisch angegeben.

NH_3: O_2	Temp.	Zeit	NH_{3D}	N_2O_G	% N_2O_G	Akt.Sauerst.[1]
1 : 1,0	300	5,0	3500	322	18	0,21
1 : 2,1	300	5,0	3350	1030	60	0,63
1 : 2,6	300	6,0	4010	1470	73	0,76
1 : 2,9	300	5,0	3450	1370	68	0,85
1 : 1,0	300	5,0	3400	431	25	0,29

1) Der im Kontakt bestimmte aktive Sauerstoff, angegeben in O-Atomen für eine Molekel NiO.

Tab. 14 (zu Abb. 15)

NH_3-Oxydation an NiO · xO

Temp.	Zeit	NH_{3D}	NH_{3G}	N_2O_G	NO_G	% NH_{3G}	% N_2O_G	% NO_G
135	5,1	3860	3740	0	0	97	0	0
192	5,0	3880	2310	394	0	60	26	0
275	5,0	3550	0	550	0	0	31	0
315	5,0	4100	0	540	0	0	26	0
360	5,0	3930	0	585	0	0	30	0
410	5,0	4100	0	573	150	0	28	4
487	5,0	4050	0	0	585	0	0	14

Tab. 15 (zu Abb. 15)

NH_3-Oxydation an "Ni_2O_3"

160	5,0	3700	2620	47	0	71	3	0
205	5,0	3350	1790	168	0	54	10	0
270	5,0	3430	339	486	0	10	28	0
315	5,0	3430	0	488	0	0	29	0
380	5,0	3500	0	317	0	0	20	0
440	5,0	3930	0	130	Spur	0	7	Spur
525	5,0	3800	0	0	465	0	00	12

Nr.	Temp.	Zeit	NH_3 D	NH_3 G	N_2O G	NO G	% NH_3 G	% N_2O G	% NO G

Tab. 16 (zu Abb. 16)

NH_3-Oxydation an BaO_2

1	260	5.0	3530	3530	0	0	100	0	0
2	310	5.0	3530	3520	0	0	100	0	0
3	367	5.0	3290	1920	629	0	58	38	0
4	440	5.0	3240	184	1105	0	6	68	0
5	488	5.0	3100	1770	327	0	57	21	0
6	407	5.0	3566	3420	64	0	96	4	0
7	552	5.0	3040	902	374	0	30	25	0

Tab. 17 (zu Abb. 17)

NH_3-N_2-Gemisch über BaO_2

1	290	5.0	3680	3510	0	0	98	0	0
2	340	5.0	4100	3710	157	0	91	8	0
3	395	5.0	3390	252	1030	0	7	61	0
4	385	5.0	375	258	33	0	93	2	0

Tab. 18 (zu Abb. 18)

NH_3-Oxydation an BaO

265	5.3	3630	3440	0	0	95	0	0
300	5.0	3280	3120	0	0	95	0	0
373	5.0	3450	1230	172	0	36	10	0
390	5.0	3600	1390	498	0	39	17	0
400	5.0	3930	1130	136	0	29	7	0

Tab. 19 (zu Abb. 19)

NH_3-Oxydation an Bi_2O_4

197	5.0	3500	2560	0	0	73	0	0
250	5.0	3350	1820	0	0	54	0	0
292	5.0	3280	2240	0	0	68	0	0
338	5.0	3410	2170	0	0	64	0	0
425	5.0	3570	353	0	Spur	10	0	Spur
525	5.0	3900	0	0	2550	0	0	65

Tab. 20 (zu Abb. 20)

NH_3-Oxydation an Bi_2O_3

260	5.0	4100	3760	0	0	92	0	0
300	5.0	3500	3210	0	0	92	0	0
352	5.0	3550	3120	0	0	88	0	0
420	5.0	3600	2620	0	0	73	0	0
455	5.0	4380	2630	0	0	60	0	0
515	5.0	3680	Spur	0	Spur	Spur	0	Spur
587	5.0	4100	0	0	270	0	0	6

Temp.	Zeit	NH_{3D}	NH_{3G}	N_2O_G	NO_G	% NH_{3G}	% N_2O_G	% NO_G
			Tab. 21 (zu Abb. 21)					
		NH_3-Oxydation an Bi_2O_3 mit Alkali (Bi_2O_3: KOH = 95 : 5)						
410	5.0	3220	2620	0	0	82	0	0
445	5.0	3450	2770	36	0	81	2	0
445	5.0	3620	2670	110	0	74	6	0
518	5.0	3480	323	220	0	9	13	0
570	5.0	3620	0	797	0	0	44	0
570	5.0	3470	0	542	0	0	31	0
593	5.0	3680	0	740	0	0	40	0
			Tab. 22 (zu Abb. 22)					
		NH_3-Oxydation am Kontakt der I.G.-Farben (Fe_2O_3 + Bi_2O_3)						
115	5.0	3250	3210	0	0	99	0	0
245	5.0	4050	2430	0	0	60	0	0
308	5.0	3650	1900	0	0	52	0	0
395	5.0	3580	Spur	220	0	12	Spur	0
415	5.0	3350	0	330	90	0	20	3
460	5.0	3550	0	144	300	0	8	9
495	5.0	4050	0	Spur	---	0	Spur	-
545	5.0	3870	0	0	1090	0	0	28
			Tab. 23 (zu Abb. 22)					
		NH_3-Oxydation am Kontakt der I.G.-Farben mit doppelter Strömungsgeschwindigkeit (ca. $1540 \cdot 10^{-6}$ Mole NH_3 pro Min.)						
375	3.0	4580	1830	275	0	40	12	0
440	3.1	4620	145	414	0	3	18	0
480	3.0	4760	0	340	670	0	14	14
502	3.0	4500	0	180	640	0	8	15
			Tab. 24 (zu Abb. 23)					
		NH_3-Oxydation an Fe_2O_3						
315	5.0	3430	2730	0	0	80	0	0
420	5.0	3430	1160	59	0	34	3	0
450	5.0	3550	664	195	0	19	11	0
460	5.0	3550	342	228	0	10	13	0
490	5.0	3550	184	213	0	5	12	0
512	5.0	3750	0	221	230	0	12	6
545	5.0	3800	0	179	370	0	9	10

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Juni 1937 bis zum August 1939 im Physikalischen-chemischen Institut der Universität Berlin durchgeführt.

Herrn Dozenten Dr. habil. W. K r a u s s danke ich herzlich für die Anregung und Förderung der Arbeit, ebenso Herrn Prof. Dr. P. G ü n t h e r für die freundliche Bereitstellung der Institutsmittel.

Lebenslauf

Mein Vater ist der Kunstmaler Gustav Neuhaus, meine Mutter die verstorbene Luise, geb. Miether. Ich, Adalbert Neuhaus, wurde am 10. März 1913 in Görlitz als zweiter Sohn geboren. Mein Bekenntnis ist evangelisch. Ich bin deutscher Staatsangehörigkeit und arischer Abstammung. Ich besuchte die folgenden Schulen: Von 1919 bis 1923 die Bürgerschule zu Niederlößnitz bei Dresden, von 1923 bis 1926 das Realgymnasium in Radebeul und von 1926 bis 1932 das Reform-Realgymnasium der Kirschner-Schule in Berlin, wo ich Ostern 1932 das Reifezeugnis erhielt. Ostern 1932 wurde ich an der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin immatrikuliert, um Chemie zu studieren. Am 27. Mai 1935 bestand ich das erste und am 29. Juni 1937 das zweite Verbandsexamen. Seit dieser Zeit bin ich mit der Ausführung meiner Doktorarbeit im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin beschäftigt.

Herstellung: V D I - V e r l a g GmbH, Berlin NW 7